

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05017765 A

(43) Date of publication of application: 26.01.93

(51) Int. Cl

C09K 11/06

C09K 11/00

(21) Application number: 03174975

(22) Date of filing: 16.07.91

(71) Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(72) Inventor: HOSOKAWA CHISHIO
AZUMA HISAHIRO
SHOJI HIROSHI
KUSUMOTO TADASHI

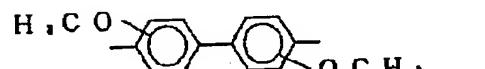
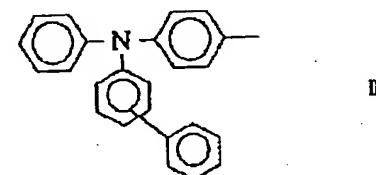
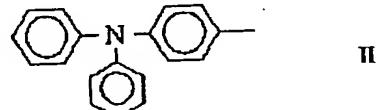
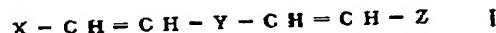
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescence element having high brightness regardless of low voltage and having practical emitting efficiency and blue based emission by using a specific compound as a luminous material.

CONSTITUTION: The objective element using a compound expressed by formula I (X and Z are formula II, formula III, etc.; Y is formula IV, formula V, etc.) as a luminous material and simultaneously having a luminous material and simultaneously having 0.8 lumen/W emitting efficiency. Preferably, the element has a laminated structure in the order of anode/ positive hole injecting layer/luminescent layer/electron-injecting layer/cathode on a supporting sheet. Furthermore, a compound expressed by formula I is preferably obtained by subjecting a mixed solution obtained by dissolving an ester phosphonate and an aldehyde in a solvent such as ethanol to Wittig-Horner reaction in the presence of a base such as NaH.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17765

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl.
C 0 9 K 11/06
11/00

識別記号 序内整理番号
Z 6917-4H
F 6917-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全18頁)

(21)出願番号 特願平3-174975

(22)出願日 平成3年(1991)7月16日

(71)出願人 000183846

出光興産株式会社

京都市千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 東 久洋

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

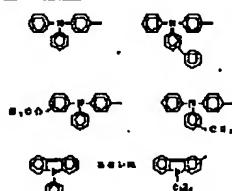
(57)【要約】 (修正有)

【目的】低電圧にもかかわらず高輝度であって、実用的な発光効率(0.8ルーメン/W以上)を得、しかも青色系発光をする有機EL素子を提供する。

【構成】一般式(I)

X - C H = C H - Y - C H = C H - Z ···· (I)

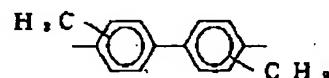
(X及びYは各々独立に



を示し、Yは



あるいは



を示す)

で表される発光材料を用いることを特徴とし、発光効率が0.8ルーメン/W以上の有機エレクトロルミネッセンス素子。

特開平5-17765

(2)

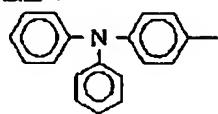
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



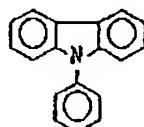
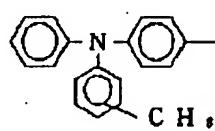
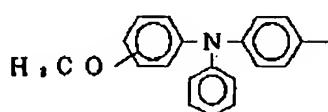
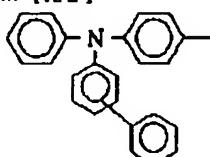
(式中、X及びZは各々独立に



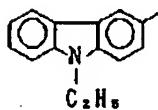
* 【化1】

*

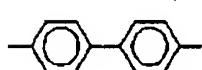
* * 【化2】



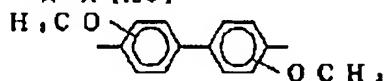
あるいは



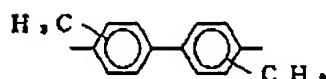
を示し、Yは



* * 【化3】



あるいは



を示す。)で表される発光材料を用いると共に、発光効率が0.8ルーメン/W以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセッセンス素子。

【請求項2】 陽極/発光層/電子注入層/陰極の順に積層してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセッセンス素子。

【請求項3】 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極の順に積層してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセッセンス素子。

【請求項4】 陽極/発光層/陰極の順に積層してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、青色系発光を低電圧、高輝度及び高効率で可能とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 エレク

トロルミネッセンス素子(以下Eし素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なEし素子が提案され、実用化が試みられている。このうち、有機薄膜Eし素子は、印加電圧を大幅に低下させることができるので、各種材料が開発されつつある。例えば、特開昭59-194393号公報には25V以下の低電圧印加で高輝度を発現する有機薄膜Eし素子が開示されている。この有機Eし素子は、陽極/正孔注入層/発光層/陰極とした積層型のものであるが、電極間の膜厚が1μm以下のものであることが必要であり、そのため発光層に用いる化合物によってはビンホールが生じやすく、生産性が低いという問題があるとともに、発光層にテトラフェニルブタジエンを用いた実施例では青色発光における発光効率が著しく小さい。また、欧州特許公開0281381号公報によれば、陽極/正孔注入輸送層/発光帯域/陰極とした積層型のものが開示されている。ここで発光帯域は、ホスト物質(host material)とホスト物質内の

40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

(3)

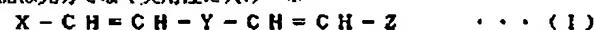
特開平5-17765

3

微量の蛍光物質 (fluorescent material) よりなる薄膜から構成されたものである。しかし、ここに開示された E L 素子は、緑色～赤色領域の発光に関しては、高出力を低電圧の印加で達成できるものの、青色発光は実現できない。

【0003】さらに、米国特許第4672265号明細書、同第4725513号明細書、同第4734338号明細書、同第4741976号明細書、同第4775820号明細書及び特開昭61-37890号公報などには、電子受容性の電気的発光性化合物よりなる発光層と電子供与性の電気的発光性化合物よりなる発光層の二層の構造を基本構成として含む複層構造の有機E L 素子が開示されている。ここで電気的発光性化合物は、高い発光量子効率を有するとともに、外部損傷を受けやすいπ電子系を有し、電気的励起が可能な化合物である。しかしこれらにおいては、発光層は2層とすることが必須であり、この2層の界面付近における2層を形成する電子供与性化合物と受容性化合物の励起錯体の形成に代表される各種相互作用による発光であり、界面の状態に発光性能は大きく依存するため、作製条件が難しく、界面の劣化による発光の減少が著しい。

【0004】また、米国特許第4672265号明細書及び同第4725513号明細書における有機E L 素子は、2層の発光層のうち少なくとも1層はLB法による分子累積膜であり、この分子累積膜に用いられる長鎖アルキル鎖は耐熱温度が100°C程度であるので、熱に弱い（高分子学会誌 36,267 (1987)）。従って対向電極の蒸着時に、上記の分子累積膜等が損傷を受け素子の分離は悪いものとなる。さらにこれに関する重要な欠点は、長鎖アルキル鎖は一般に移動度が著しく小さいために、電荷の移動性を著しく疎外することであり、これにより、この素子の発光性能は充分でなく実用性に欠け *



【0008】(式中、X及びZは各々独立に

【0009】

4

*る。米国特許第4734338号明細書、同第4741976号明細書、同第4775820号明細書には、絶縁層を付加した発光層2層構成が開示されているが、同様に電荷の移動性が疎外される理由で、発光性能は充分でなく、実用性に欠ける。なお、ジスチリルベンゼン誘導体単独を発光層として用いたものとしては、特願昭-63-308859号明細書に開示されている。ここで示される有機E L 素子は、発光層だけの単層型のものであり、発光強度や発光効率も単層型としては良好であるが、実用的には未だ改善の余地があった。

【0005】また、欧州特許公開公報第0373582号では、斬新なジスチリルベンゼン誘導体である発光材料を用いることにより、高輝度な青色発光の有機E L 素子を得ているが、実用的な発光効率を得ることができておらず、最近では、低電圧、高輝度及び高効率の有機E L 素子が報告されている（第51回応用物理学会、学術講演会、予稿集1204頁、JSAP, Co., No. AP901125-00及び同発表）が、未だ実用的な発光効率（0.8ルーメン/W以上）には至っていないかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消し、低電圧にもかかわらず高輝度であって、実用的な発光効率（0.8ルーメン/W以上）を得、しかも青色系発光をする有機E L 素子を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の構造からなる発光材料を用いることにより、発光効率を著しく向上させることができ、上記目的が充分に達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち本発明は、一般式（1）

【0007】

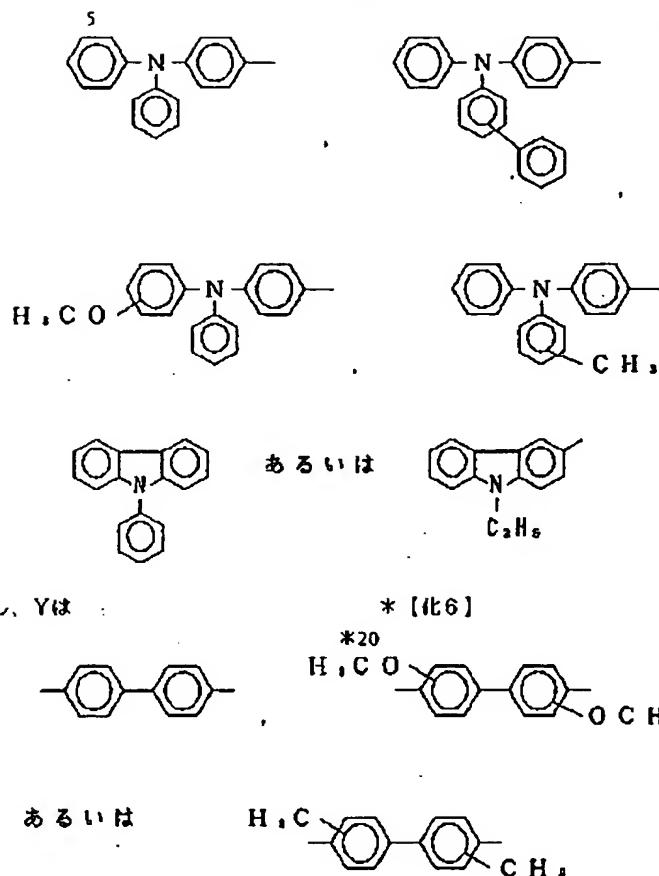
【化4】

【化5】

特開平5-17765

(4)

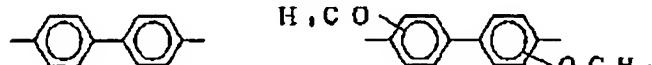
6



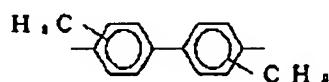
【0010】を示し、Yは
【0011】

*【化6】

*20



あるいは



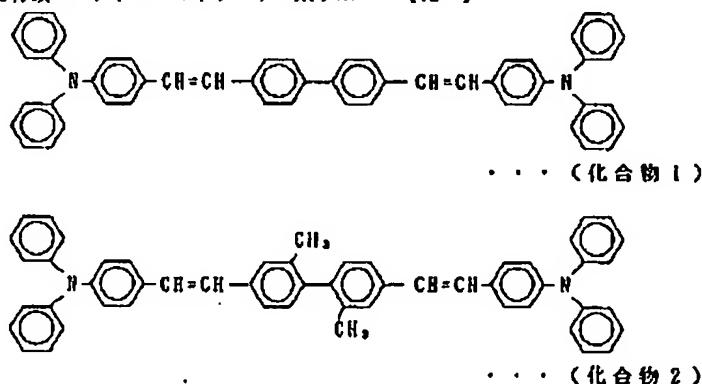
【0012】を示す。)で表される発光材料を用いると
共に、発光効率が0.8ルーメン/W以上であることを特
徴とする有機エレクトロルミネッセッス素子を提供する
ものである。また本発明は(1)陽極/発光層/電子注
入層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/発光層/電子注
入層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/陰極あ
るいは(4)陽極/発光層/陰極の順に構成してなる上
記発光材料を用いた有機エレクトロルミネッセッス素子※

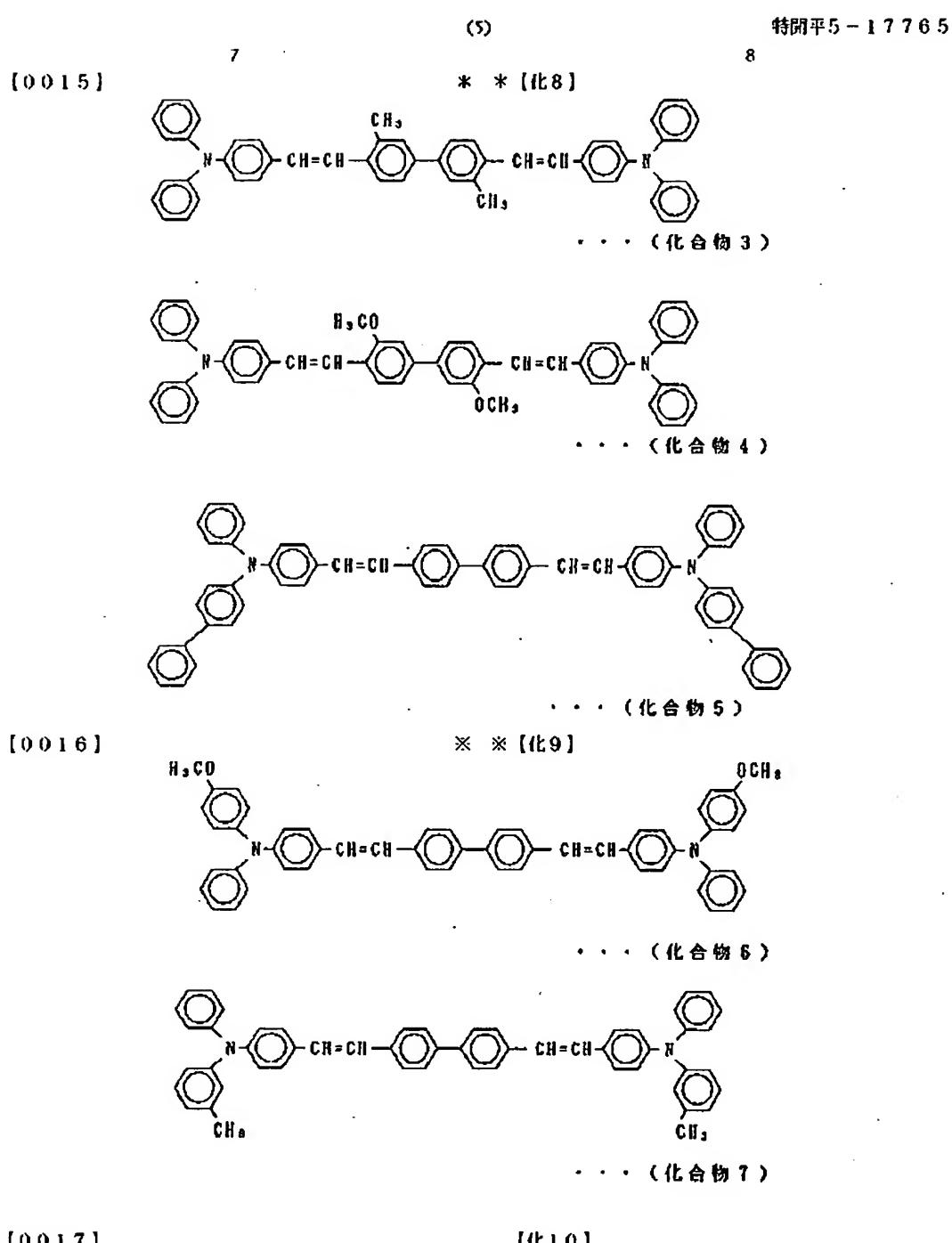
30※をも提供するものである。

【0013】本発明において、発光材料として用いられ
る化合物は、前記一般式(I)で表される化合物であ
る。ここで、式中の各記号は前記の通りである。この一
般式(I)で表される化合物は各種のものがあるが、例
えば

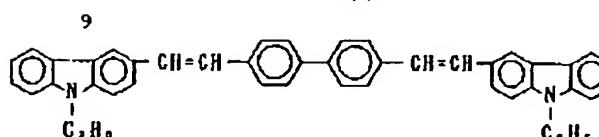
【0014】

【化7】

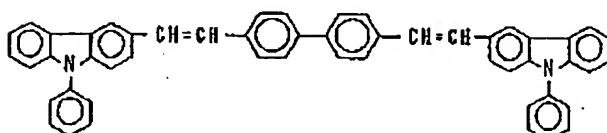




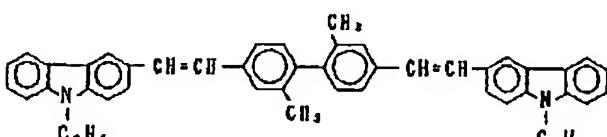
特開平5-17765



... (化合物 8)



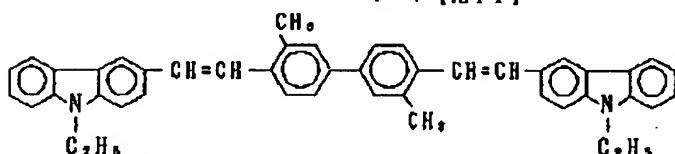
... (化合物 9)



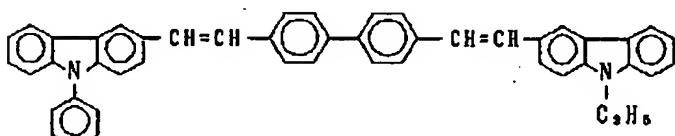
……(化合物 10)

[00181]

* * [化 11]



……《化合物 11》



· · · (化合物 12)

〔0019〕等をあげることができる。この一般式
(1)で表される化合物は、ホスホン酸エステルとアルデヒドの混合溶液(溶媒: エタノール、ベンゼン、テトラヒドロフラン(THF)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等)を塩基(NaH, NaNH₂, ROM(R: アルキル基, M: Li, Na, K))の存在下で反応させ、高収率のオレフィンを与える Wittig-Horner反応により容易に合成することができる(Horner L.; Hoffmann H.; Whipple H.G.; Chem. Ber., (1959) 92, 2499参照)。

【0020】本発明の有機EL素子では、上記一般式(1)の化合物を発光材料として用いるが、それと同時に、正孔注入層及び/又は電子注入層との積層構造とする。

40 ることが好ましい。このような構造とすることにより、発光層だけの単層型のものより発光強度を大幅に向上させることができる。本発明の有機EL素子における構造は、(1) 陽極/発光層/電子注入層/陰極に順に積層、(2) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極に順に積層、(3) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極に順に積層あるいは(4) 陽極/発光層/陰極をこの順序で積層したものである。なお、これらのEL素子は、支持基板上に形成することが好ましい。

【0021】本発明の有機EL素子における発光層は、以下の二つの機能を併せ持つものである。即ち、
a. 注入輸送機能
50 電界印加時に、陽極又は正孔注入層より正孔を注入する

(7)

特開平5-17765

11

ことができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができ、かつ注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

b. 発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに追いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。本発明の有機EL素子において、発光材料（発光層）として用いる前記一般式（1）の化合物は、イオン化エネルギーが好ましくは6.0 eV以下であり、適当な陽極金属または陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入し易い。また電子親和力は、好ましくは2.5 eV以上であり、適当な陰極金属または陰極化合物を選べば、比較的電子を注入し易く、電子の移動度に比べて、正孔の移動度に優れた正孔輸送性の発光材料である。さらに固体状態の蛍光性が強いため、再結合時に形成された上記化合物、その会合体または結晶等の励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0022】本発明の有機EL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充当される。また、電極（陽極、陰極）としては、金、アルミニウム、インジウムなどの金属、合金、混合物あるいはインジウムチノキサイド（酸化インジウムと酸化錫の混合酸化物：ITO）、SnO_x、ZnO等の透明材料を用いることが好ましい。なお陽極には、仕事間数の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事間数の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これらの電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であることが好ましい。

【0023】本発明の有機EL素子では、正孔注入層や電子注入層はなくてもよいが、両層を有するものが更に好ましく、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入層は、正孔伝達化合物よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をEL素子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。ここで用いられる正孔注入層の正孔伝達化合物は、電場を与えられた二個の電極間に配置されて陽極からの正孔の注入を容易にすると共に、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好ましい正孔伝達化合物は、10¹ ~ 10³ ポルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも10⁻¹ cm²/ポルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好まし

12

い例としては、光導電材料において正孔伝達化合物として用いられている各種化合物があげられる。

【0024】このような正孔伝達化合物として以下のようない例があげられる。米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号公報等に記載されているポリアリールアルカン誘導体、米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、米国特許第3615404号明細書や特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西独特許第1110518号明細書等に記載されているアリールアミン誘導体、米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、特開昭54-1110837号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-148749号公報等に記載されているヒドラゾン誘導体、特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-93445号、同60-94462号、同60-174749号、同60-175052号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

(8)

特開平5-17765

13

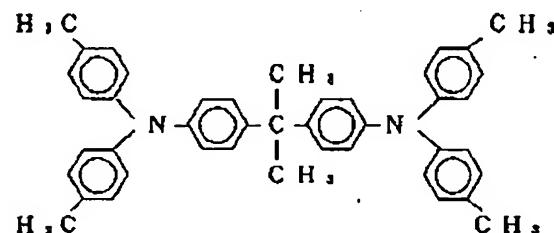
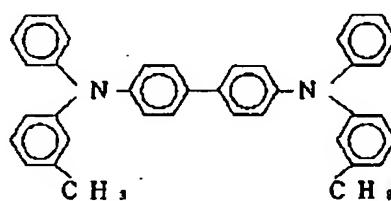
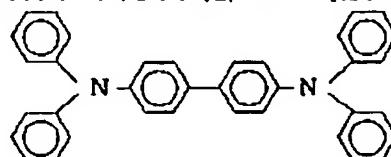
【0025】特に好ましい例としては、特開昭63-295695号公報に開示されているホール輸送層としての化合物（芳香族三級アミン）や正孔注入層としての化合物（ポルフィリン化合物）をあげることができる。さらに特に正孔伝導化合物として好ましい例は、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報*

14

*報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報及び米国特許第4127412号明細書等に開示されているものである。それらの例を示せば次の如くである。

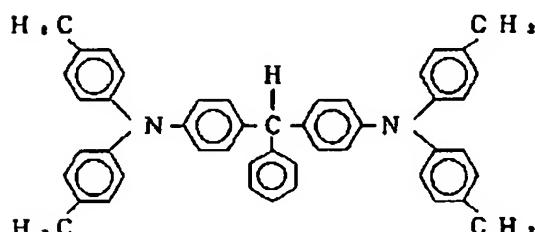
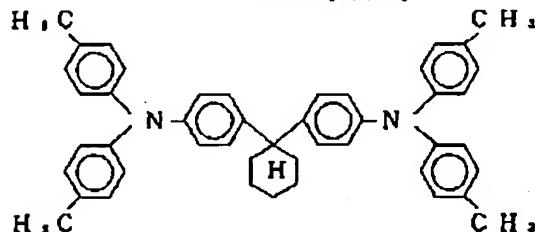
【0026】

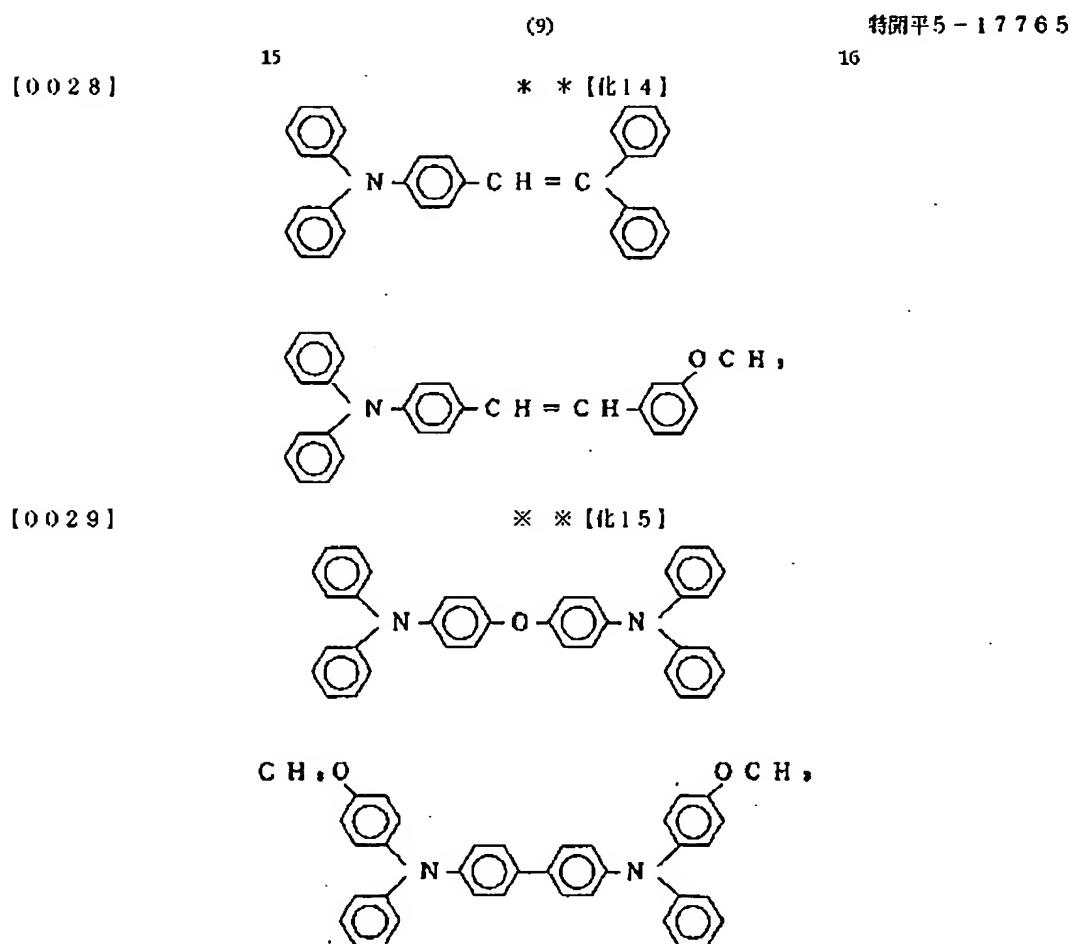
【化12】



【0027】

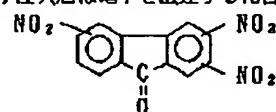
※※【化13】





【0030】これらの正孔伝達化合物から正孔注入層を形成するが、この正孔注入層は一層からなってもよく、あるいは上記一層と別種の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層してもよい。

【0031】一方、電子注入層は電子を伝達する化合物★

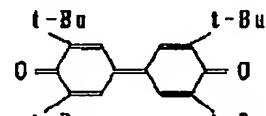
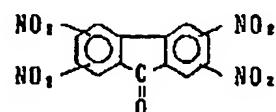


【0033】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、特 40 昭57-149259号、同58-55450号、同
63-104061号公報等に記載されているアントラ
キノジメタン誘導体、*Polymer Preprints, Japan Vol.*
37, No. 3 (1988), p.681等に記載されている

【0034】

【化17】

★よりなる。電子注入層を形成する電子伝達化合物の好ましい例には、
【0032】
【化16】



【0035】などのジフェニルキノン誘導体、などのチ
オビランジオキシド誘導体、*J. J. Appl. Phys.*, 27, L
269(1988)等に記載されている

【0036】

【化18】

(10)

特開平5-17765

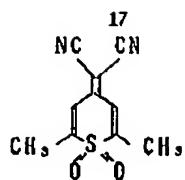
18

* [0039] で表される化合物、特開昭60-6965
7号、同61-143764号、同61-148159
号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導
体、特開昭61-225151号、同61-23375
0号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導
体及びアントロン誘導体などをあげることができる。ま
た、次の一般式(II)及び(III)

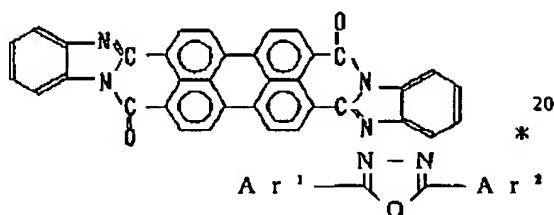
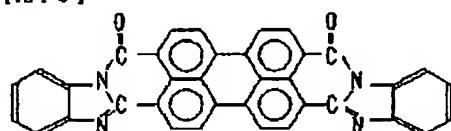
[0040]

[化20]

10

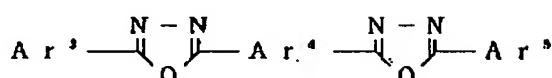


[0037]などのチオビランジオキシド誘導体、
J. Appl. Phys., 27, L 269(1988)等に記載されている
[0038]
[化19]



20

* . . . (II)



. . . (II)

[0041] (式中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ 及び Ar^4 はそれ
ぞれ独立にアリール基を示し、 Ar^4 はアリーレン基を
示す。これらのアリール基及びアリーレン基は置換され
ていても、置換されていなくてもよい。) で表される化
合物を挙げることができる。ここで、アリール基として
は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラ
ニル基、ペリレニル基、ビレニル基等が挙げられ、アリ
ーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフ
ェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ビ

レニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭
素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキ
シ基又はシアノ基等が挙げられる。この一般式(II)及
び(III)で表される化合物は、薄膜形成性のものが好ま
しい。この一般式(II)及び(III)で表される化合物の
具体例としては、

[0042]

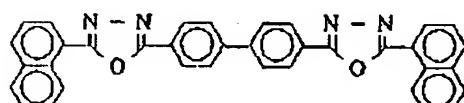
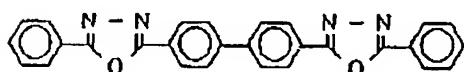
40 [化21]

(11)

特開平5-17765

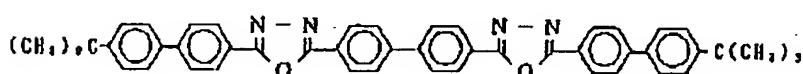
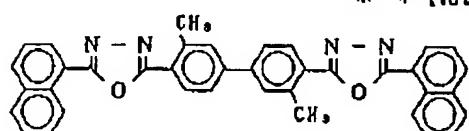


20



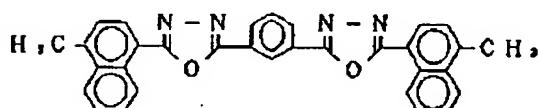
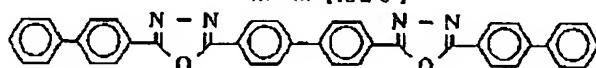
【0043】

**【化22】



【0044】

**【化23】



【0045】が挙げられる。前述した(1)陽極/発光層/電子注入層/陰極の構成の有機EL素子を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて製膜する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に10nm~1μm、特に200nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料を薄膜状に形成して発光層とする。この際の薄膜化方法は、スピンドロート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ真空蒸着法が好ましい。薄膜化に際して蒸着法を採用する場合、その蒸着の条件は、例えばポート加熱温度50~400°C、真空中度10^-1~10^-3Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~+300°Cの範囲で膜厚5nm~5μmとなるように選定すればよい。なお、上述した条件は、化合物の種類及び分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なり、一義的に定めることはできないが、ポートの加熱温度を化合物が分解しない温度にとどめることができることが好ましい。この発光層の形成後、電子注入材料を例えば真空蒸着法により、上記発光層の上に積層薄膜化する。この際の蒸着条

件は、前記発光層の形成の際の条件と同様である。その後、対向電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚50~200nmで形成すれば、目的の有機EL素子が作成される。

【0046】また、(2)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極の構成のEL素子を作成するには、まず電極、正孔注入輸送層、発光層を上記(1)の有機EL素子と同様に形成し、その後、電子注入材料(電子伝達化合物)を蒸着法にて薄膜化することにより、発光層上に電子注入輸送層を形成し、最後に上記(1)の有機EL素子を作成する場合と同様に、対向電極を形成すれば、目的とする上記(2)の構成の有機EL素子が作成される。ここで、正孔注入層/発光層/電子注入層の順序を、電子注入層/発光層/正孔注入層に変えて、電極/電子注入層/発光層/正孔注入層/電極の順に作製してもよい。

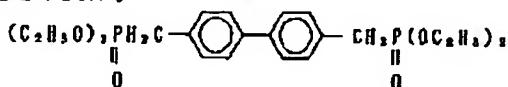
【0047】さらに、(3)陽極/正孔注入層/発光層/陰極の構成の有機EL素子を作成するには、前述の(2)の構成の有機EL素子を作成する際に、電子注入層の形成を省略すればよい。

【0048】(4)陽極/発光層/陰極の構成の有機EL

(12)

21

L素子を作成するには、前述の(2)の構成の有機EL素子を作成する際に、正孔注入層及び電子注入層の形成を省略すればよい。また、一対の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の接着剤等からなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ、発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。



特開平5-17765

22

*【0049】以上のようにして得られた本発明の有機EL素子は、印加電圧が交流の場合(交流駆動)には、陽極側にプラスの電圧が印加されているバイアス状態の時のみ発光が観測される。また、印加電圧が直流の場合(直流駆動)には、陽極側にプラスの電圧を印加することにより常に発光が観測される。

【0050】

【実施例】次に本発明を合成例、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

10 合成例1

【0051】

【化24】

【0052】で表されるホスホン酸エステル1.8gをアルゴン雰囲気下でDMSO 20ミリリットルに溶解し、カリウム-*t*-ブトキシド(*t*BuOK)1.0gを加えた。その後、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド2.0gを加え、室温で5時間攪拌した。得られた反応物へメタノール100ミリリットルを加えた結果、黄色の粉末が析出した。この粉末にI₂を含むベンゼン溶液を加え再結晶させたところ、0.8gの黄色の粉末を得た。得られた生成物の融点は300°C以上であった。

【0053】また、プロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)スペクトル、赤外吸収(IR)スペクトル及び元素分析の測定結果を以下に示す。
①¹H-NMR(溶媒:CDCl₃、標準:テトラメチルシラン(TMS))

δ (ppm)=6.9~8.5(m, 26H:中心ピフェニル)

※レン環及びカルバゾール環のH)

δ (ppm)=4.3(q, 4H:エチル基のメチレン

20 (-CH₂-))

δ (ppm)=1.4(t, 6H:エチル基のメチル(-CH₃-))

②IRスペクトル(KBr錠剤法)

$\nu_{\text{c.c.}}$: 1600 cm⁻¹ (C=Cの伸縮振動)

$\delta_{\text{c.c.}}$: 975 cm⁻¹ (C-Hの面外変角振動)

③元素分析(カッコ内は理論値)

C: 88.82% (89.15)

H: 5.98% (6.12)

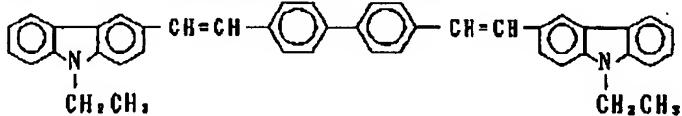
N: 4.45% (4.73)

30 元素組成:C, H, N,

上記の測定結果より、得られた化合物は

【0054】

【化25】



(化合物8)

【0055】であることが確認された。

【0056】合成例2~11

第1表に示したホスホン酸エステル、アルdehyd、溶媒及び塩基を用いたこと以外は、合成例1と同様の反応を

40 行った。

【0057】

【表1】

23

(13)

特開平5-17765

24

第1表

合成例	ホスホン酸エステル
2	$(C_2H_5O)_2PH_2C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - CH_2P(OC_2H_5)_2$
3	$(C_2H_5O)_2PH_2C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - CH_2P(OC_2H_5)_2$
4	$(C_2H_5O)_2PH_2C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - CH_2P(OC_2H_5)_2$
5	$(C_2H_5O)_2PH_2C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - CH_2P(OC_2H_5)_2$
6	$(C_2H_5O)_2PH_2C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3}} - CH_2P(OC_2H_5)_2$

【0058】

【表2】

25

(14)

特開平5-17765

26

第1表(焼き)

合成例	ホスホン酸エステル
7	$\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}_2\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
8	$\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}_2\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
9	$\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}_2\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
10	$\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}_2\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
11	$\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}_2\text{C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

【0059】

【表3】

(15)

27

特開平5-17765

28

第1表(焼き)

合成例	アルデヒド体	溶媒	塩基
2		DMSO	tBuOK
3		DMSO	tBuOK
4		THF	tBuOK
5		DMSO	tBuOK
6		THF	tBuOK

[0060]

【表4】

(16)

特開平5-17765

29

30

第1表(続)

合成例	アルデヒド体	溶媒	塩基
7		DMSO	tBuLi
8		THF	tBuOK
9		DMSO	tBuOK
10		DMSO	tBuOK
11		DMSO	tBuOK

【0061】実施例1

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。次いで、この透明支持基板をプロピルアルコール、純水、イソプロピルアルコールを用いて順に超音波洗浄を行った後、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、この透明支持基板UV/O₃、ドライストリッパー(サムコインターナショナル製)で10分間処理し、基板表面の有機物を除去した。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートに合成例2で得られた化合物1(DPABi)を200 mg入れ、また別のモリブデン製ポートにtBu-PBD(フージン化学製)を200 mg入れて真空槽を1×10⁻⁴ Paまで減圧した。その後、DPABi入りの前記ポートを加熱し、DPABiを蒸着速度0.1~0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの発光層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、これを真空槽より取り出すことなく、発光層上に、もう一つのポートを加熱することによりtBu-PBDを電子注入層として20 nm膜層蒸着した。このときの蒸着速度0.2~0.4 nm/秒、基

板温度は室温であった。得られた膜層を真空槽より取り出し、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを入れ、また別のタンクステン製の抵抗加熱フィラメントにAg500 mgを装着した。その後、真空槽を2×10⁻⁴ Paまで減圧し、Agを蒸着速度0.07~0.09 nm/秒、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを蒸着速度1.5~2.0 nm/秒で蒸着した。このようにして、マグネシウムとAgの混合金属電極を発光層上に150 nm膜層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を発光層上に150 nm膜層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を陽極、ITO電極を陰極として直流6 Vを印加した結果電流が5.6 mA/cm²程度流れ、青緑色の均一光を得た。分光測定の結果、極大波長は478 nm、発光強度は1260 cd/m²、発光効率は1.2ルーメン/Wであった。また、この素子は直流10 Vの印加で、安定した3100 cd/m²の輝度を得た。

【0062】実施例2

発光材料に合成例1で得られた化合物8を用いたこと以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、評価試験を行った。得られた有機EL素子に直流6 Vを印加した結果電流が16.4 mA/cm²流れ、青緑色の均一光

(17)

特開平5-17765

31

を得た。分光測定の結果、発光輝度は $5.60\text{ cd}/\text{m}^2$ 、発光効率は1.8ルーメン/Wであった。また、この素子は直流7Vの印加で、電流が $6.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 流れ、安定した $2000\text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度を得た。発光効率は1.5ルーメン/Wであった。

【0063】実施例3

発光材料に合成例1で得られた化合物8を用い、電子注入層を作製しなかったこと以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、評価試験を行った。得られた有機EL素子に直流5Vを印加した結果、電流が $10.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ 流れ、青緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度は $102\text{ cd}/\text{m}^2$ 、発光効率は0.8ルーメン/Wであった。

*

第2表

32

*【0064】実施例4~12

発光材料として、合成例3で得られた化合物2(実施例4)、合成例4で得られた化合物3(実施例5)、合成例5で得られた化合物4(実施例6)、合成例6で得られた化合物5(実施例7)、合成例7で得られた化合物6(実施例8)、合成例8で得られた化合物7(実施例9)、合成例9で得られた化合物9(実施例10)、合成例10で得られた化合物10(実施例11)あるいは合成例11で得られた化合物11(実施例12)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。評価試験の結果を第2表に示す。

【0065】

【表5】

実施例	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (ルーメン/W)	発光色
4	6	3.0	900	1.57	青色
5	7	3.0	1100	1.64	青緑色
6	7.5	3.0	700	0.97	青緑色
7	6	3.0	820	1.43	青味緑色
8	7	3.0	1200	1.8	青味緑色
9	8	3.0	1250	1.63	青緑色
10	5.5	3.0	640	1.21	青味緑色
11	7	3.0	1320	1.97	青色
12	8	3.0	1150	1.50	青緑色

【0066】比較例1~3

発光材料に第3表に示したもの用いたこと以外は、実施例と同様にして有機EL素子を作製した。評価試験の

結果を第3表に示す。

【0067】

【表6】

(18)

特開平5-17765

33

34

第3表

比較例	化合物
1	
2	
3	

【0068】

20【表7】
第3表(続き)

比較例	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (ルーノン/W)	発光色
1	7	80	500	0.3	緑味青色
2	7	80	870	0.4	青緑色
3	7	50	200	0.18	緑味青色

【0069】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は低電圧を印加するだけで高輝度を得ることができ、かつ非常に高い発光効率も有している。また、この素子は、従※

※来困難とされていた青色系発光を高輝度、高効率で可能とした。従って、本発明の有機EL素子は各種機器のディスプレイ、発光素子等の表示用素子として利用することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内